

## Etude Structurale des Cryptates. V.\* Structure Cristalline et Moléculaire du Cryptate de Thallium $C_{18}H_{36}N_2O_6 \cdot HCOOTl \cdot H_2O$

PAR D. MORAS ET R. WEISS

Institut de Chimie, Laboratoire de Cristallochimie associé au CNRS (ERA n° 8), B. P. 296/R8, 67008-Strasbourg-Cedex, France

(Reçu le 23 janvier 1973, accepté le 26 janvier 1973)

The thallium(I) cryptate  $C_{18}H_{36}N_2O_6 \cdot TlHCOO \cdot H_2O$  crystallizes in the monoclinic system, space group  $C2/c$ . The unit cell has  $a=25.353$  (14),  $b=8.157$  (4),  $c=14.413$  (5) Å and  $\beta=104.13$  (5)°, and contains 4 molecules. Calculated and experimental densities are 1.45 (1) and 1.48 g cm<sup>-3</sup> respectively. The diffraction data were recorded on a four-circle diffractometer, employing a  $\theta-2\theta$  scan with monochromated Mo  $K\alpha$  radiation. The conventional and weighted discrepancies are 0.052 and 0.053 for 2027 reflexions. The thallium-nitrogen bonds present a slight covalent character; the observed distances are equal to 2.946 (6) Å. This may explain the higher stability of the thallium cryptate compared with the potassium cryptate. The inert lone pair of the thallium ion has probably been located. The anion  $HCOO^-$  is disordered.

### Introduction

L'utilisation du cation  $Tl^+$  comme sonde du potassium dans les systèmes biologiques explique l'intérêt porté à cet ion. Les rayons ioniques de  $K^+$  et  $Tl^+$  sont voisins et les études de stabilité ont montré que si les complexes de l'ion  $Tl^+$  sont généralement plus stables que ceux du potassium, les sites de complexation sont probablement les mêmes (Williams, 1970; Lehn & Sauvage, 1971).

Les données structurales concernant les complexes du thallium(I) sont peu nombreuses; c'est pourquoi il nous a paru intéressant de comparer les structures des cryptates d'alcalins et de thallium avec le ligand (222) (pour la nomenclature du ligand et la numérotation des atomes de ce dernier, voir Dietrich, Lehn & Sauvage, 1969; Moras, Metz & Weiss, 1973a).

### Partie expérimentale

Le cryptate de thallium a été préparé à partir d'une solution de (222) et de sel de thallium en léger excès dans un mélange méthanol-acétate d'éthyle.

Les cristaux utilisés pour cette étude ont été obtenus par recristallisation dans le mélange méthanol-butanol. Ils se présentent sous forme d'aiguilles prismatiques, incolores et transparentes, relativement stables à l'air. L'analyse chimique est en accord avec la formule brute.

L'étude radiocristallographique préliminaire a été effectuée sur chambre de précession à la longueur d'onde du molybdène. Les dimensions de la maille cristalline ainsi que les écarts-type correspondants ont été déterminés par moindres carrés à partir des valeurs des angles  $\chi$ ,  $\omega$  et  $2\theta$  de 12 plans réflecteurs indépendants mesurés sur diffractomètre automatique Picker.

Les extinctions systématiques observées ( $h+k=$

$2n+1$  et  $h0l$ ,  $l=2n+1$ ) sont compatibles avec les groupes spatiaux  $Cc$  et  $C2/c$ . Les données cristallographiques sont les suivantes:

$$\begin{array}{ll} a=25,353 \text{ (14) \AA} & V=2890,5 \text{ \AA}^3 \\ b=8,157 \text{ (4)} & M=643,71 \\ c=14,413 \text{ (5)} & d_o=1,45 \text{ (1)} \\ \beta=104,13 \text{ (5)^\circ} & Z=4 \end{array}$$

La densité a été mesurée par pycnométrie dans le xylène. La masse volumique calculée pour quatre molécules par maille est de 1,48 g cm<sup>-3</sup>.

La mesure des intensités diffractées a été effectuée sur un diffractomètre automatique à quatre cercles Picker, à la longueur d'onde du molybdène, en utilisant la technique de balayage  $\theta-2\theta$ . Le cristal utilisé avait la forme d'un prisme de dimensions (0,08 × 0,08 × 0,4 mm) et était scellé dans un capillaire en verre de Lindemann. L'axe d'allongement, correspondant à l'axe cristallographique  $c$ , était aligné selon l'axe  $\varphi$  du diffractomètre pour limiter les effets de l'absorption. Chaque réflexion a été mesurée à une vitesse de 2° par min. L'angle de balayage était de 1° de part et d'autre du pic de diffraction de  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$ . Le fond continu a été mesuré pendant 10 sec de part et d'autre de la réflexion. Pour le reste, les conditions expérimentales sont les mêmes que celles utilisées pour l'enregistrement du cryptate de potassium (Moras *et al.*, 1973a). La mesure de trois taches de référence toutes les 80 réflexions a permis de contrôler l'enregistrement et de déterminer le coefficient de stabilité des mesures ( $S=0,02$ ) en calculant l'écart-type relatif sur leur intensité. Sur 3000 réflexions indépendantes mesurées, correspondant à un angle  $2\theta$  maximum de 60°, 2030 répondant au critère  $I \geq 3\sigma(I)$  ont été retenues. L'écart-type considéré a été calculé en admettant une distribution de Poisson. Les intensités ont été corrigées des effets de l'absorption à l'aide d'une adaptation locale du programme *ABCOR* (Schwarzenbach, 1972).

\* Part IV. Acta Cryst. (1973). B29, 400-403.

### Détermination de la structure

La structure a été résolue dans le groupe spatial  $C2/c$ . Ce choix a été confirmé par la convergence de l'affinement. Les coordonnées de l'atome de thallium ont été déterminées à partir de la fonction de Patterson. Les atomes du (222) et la molécule d'eau ont été localisés sur les sections de densité électronique, calculées en utilisant les signes déterminés par la contribution de l'atome de thallium. Le calcul d'une série différence a alors permis de préciser la position des atomes de l'anion  $\text{HCOO}^-$ . Ceux-ci sont désordonnés et distribués sur deux positions générales du groupe spatial (multiplicité 8). Etant donné les hauteurs des pics de densité électronique, nous avons alors admis que chaque site était statistiquement occupé par un quart d'atome ce qui est en accord avec la formule chimique du composé. Nous n'avons pas essayé de décrire la structure cristalline du composé dans le groupe non centrosymétrique  $Cc$ , étant donné la position centrosymétrique de l'atome de thallium et du cation complexe; cette description ne résout d'ailleurs pas le désordre de l'anion  $\text{HCOO}^-$ .

L'indice de fiabilité portant sur l'ensemble des 2030 réflexions non nulles est égal à 0,20 en introduisant le seul atome de thallium et 0,15 avec tous les atomes. Les facteurs de diffusion ont été calculés à l'aide des valeurs tabulées par Moore (1963). Les corrections de dispersion anormale ont été appliquées à l'atome de thallium en utilisant les coefficients  $\Delta f'$  et  $\Delta f''$  des *International Tables for X-ray Crystallography* (1962).

L'hypothèse de structure a été affinée par moindres carrés avec des facteurs d'agitation thermique isotrope pour tous les atomes. Après trois cycles d'affinement l'indice  $R$  était égal à 0,09. A ce stade, les atomes d'hydrogène des groupements méthyléniques ont été introduits après calcul de leur position et vérification de leur présence sur le relevé de la série différence; leurs coordonnées n'ont pas été affinées. Les facteurs d'agitation thermique isotrope de ces atomes ( $BH$ ) ont été déduits de ceux des atomes de carbone auxquels ils

sont liés ( $BC$ ) selon la relation  $BH = BC + 1$ . L'affinement a alors été poursuivi en attribuant des facteurs d'agitation thermique isotrope aux atomes de l'anion formiate et des facteurs d'agitation thermique anisotrope à tous les autres atomes. Après quatre cycles d'affinement, les déplacements sur les paramètres atomiques étaient inférieurs au dixième de l'écart-type correspondant. Les indices de fiabilité  $R = \sum \Delta F / \sum F_o$  et  $R_w = |\sum w(\Delta F)^2 / \sum w F_o^2|^{1/2}$  sont alors égaux à 0,052 et 0,053. Les affinements par moindres carrés (matrice totale) ont été réalisés sur UNIVAC 1108 selon la méthode déjà décrite (Moras *et al.*, 1973a, b). L'indice de stabilité  $p$  a été choisi égal à 0,05. Nous avons exclu de l'affinement toutes les réflexions ne répondant pas au critère  $\Delta F < 7\sigma(F_o)$  (3 mesures sur 2030).

Le calcul d'une dernière série différence a permis de constater que les plus grands résidus étaient localisés autour de l'atome de thallium ( $2e \text{ \AA}^{-3}$ ), et près des positions de l'anion ( $0,7 e \text{ \AA}^{-3}$ ); ailleurs ils n'excédaient pas

Tableau 1. *Coordonnées atomiques*

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

	x	y	z	B (ou $B_{eq}$ )
Tl	0	0,07317 (7)	0,2500	3,7
N(1)	0,1158 (3)	0,0722 (13)	0,3519 (6)	4,9
C(2)	0,1482 (4)	0,0917 (16)	0,2816 (9)	6,4
C(3)	0,1302 (4)	0,2290 (18)	0,2124 (9)	7,0
O(4)	0,0793 (3)	0,1857 (9)	0,1491 (5)	5,2
C(5)	0,0597 (5)	0,3083 (13)	0,0802 (8)	5,3
C(6)	0,0067 (5)	0,2605 (12)	0,0168 (7)	5,4
O(7)	-0,0337 (3)	0,2578 (9)	0,0724 (4)	5,5
C(8)	-0,0854 (5)	0,2169 (15)	0,0152 (8)	6,0
C(9)	-0,1259 (4)	0,2053 (16)	0,0792 (9)	6,5
C(19)	0,1292 (4)	-0,0843 (17)	0,4022 (8)	5,8
C(20)	0,1091 (5)	-0,2312 (16)	0,3420 (8)	5,8
O(21)	0,0514 (3)	-0,2351 (8)	0,3201 (4)	4,5
C(22)	0,0298 (5)	-0,3680 (14)	0,2618 (8)	6,2
H <sub>2</sub> O	0,294 (6)	0,0747 (20)	-0,0452 (10)	6,5
C	0,300 (2)	0,193 (8)	0,333 (4)	5,0 (1,2)
O(A)	0,292 (1)	0,270 (5)	0,337 (3)	7,3 (0,9)
O(B)	0,305 (2)	0,134 (5)	0,314 (4)	5,2 (1,1)
C'	0,258 (2)	0,029 (8)	0,151 (4)	7,2 (0,9)
O'(A)	0,259 (1)	0,120 (4)	0,135 (2)	4,8 (0,6)
O'(B)	0,252 (2)	-0,030 (5)	0,123 (4)	5,7 (1,0)

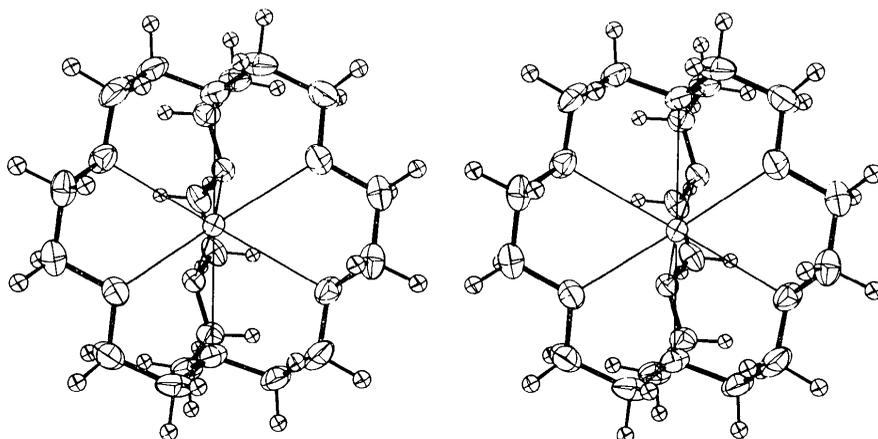


Fig. 1. Cation complexe.

Tableau 2. *Facteurs d'agitation thermique anisotrope* ( $\times 10^4$ )

	$\beta_{11}$	$\beta_{22}$	$\beta_{33}$	$\beta_{12}$	$\beta_{13}$	$\beta_{23}$
Tl	14 (0,1)	166 (1)	45 (0,3)	0	9 (0,1)	0
N(1)	13 (1)	197 (16)	76 (5)	-1 (5)	5 (2)	19 (11)
C(2)	14 (2)	335 (29)	86 (8)	-3 (7)	8 (3)	-63 (11)
C(3)	17 (2)	369 (32)	94 (9)	24 (7)	16 (4)	-22 (15)
O(4)	19 (1)	205 (14)	79 (5)	-4 (4)	16 (2)	-41 (7)
C(5)	30 (3)	165 (20)	65 (7)	-9 (6)	23 (4)	-20 (10)
C(6)	30 (3)	202 (19)	53 (6)	-8 (7)	15 (3)	-12 (10)
O(7)	22 (1)	270 (16)	48 (4)	-10 (4)	5 (2)	-10 (7)
C(8)	24 (2)	266 (25)	57 (6)	-2 (7)	0 (3)	-9 (11)
C(9)	18 (2)	242 (25)	95 (9)	-20 (6)	-5 (4)	14 (14)
C(19)	16 (2)	222 (23)	85 (7)	4 (7)	-3 (3)	29 (13)
C(20)	20 (2)	238 (25)	80 (8)	21 (7)	8 (3)	23 (12)
O(21)	21 (1)	162 (12)	54 (4)	8 (4)	7 (2)	-4 (6)
C(22)	40 (3)	177 (20)	54 (6)	9 (6)	8 (4)	2 (10)
H <sub>2</sub> O	19 (3)	378 (40)	56 (8)	-26 (9)	7 (4)	-18 (18)

0,4e Å<sup>-3</sup>. Autour de l'atome de thallium la disposition des résidus présente un aspect intéressant: deux pics symétriques de 2 eÅ<sup>-3</sup> situés à 1 Å de la position de l'atome et un pic de 1,5 eÅ<sup>-3</sup> situé à 1,8 Å de cette position. Ces trois pics sont placés sur l'axe de symétrie du cation complexe et si les deux premiers sont probablement dûs aux conditions expérimentales (effet de fin de série et facteurs de forme) le troisième est compatible avec une localisation du doublet électronique 6s de l'atome de thallium. Cette hypothèse serait en accord avec une interprétation possible des résultats structuraux.

Les valeurs finales des coordonnées atomiques et des facteurs d'agitation thermique anisotrope sont groupées dans les Tableaux 1 et 2. Les écarts-type sur les différents paramètres, calculés à partir des éléments diagonaux de l'inverse de la matrice des équations normales sont indiqués entre parenthèses.

### Description et discussion de la structure

La structure cristalline du cryptate de thallium (I) est très proche des structures correspondantes avec les cations alcalins, notamment le potassium et le rubidium. Elle est constituée par l'empilement de cations complexes (222,Tl)<sup>+</sup> et d'anions HCOO<sup>-</sup> nettement dissociés.

#### Cation complexe

En première approximation la structure du cation complexe est tout à fait comparable à celle des cryptates de cations alcalins. Le volume de la cavité moléculaire du (222) est proche de celui formé avec l'ion Rb<sup>+</sup> (Moras, Metz & Weiss, 1973b) ce qui est en accord avec les valeurs des rayons ioniques [ $R_i(\text{Tl})^+ = 1,52 \text{ \AA}$ ;  $R_i(\text{Rb}^+) = 1,47 \text{ \AA}$ , Ahrens, 1952] (Fig. 1, Johnson, 1965).

La symétrie cristallographique du cation complexe est C<sub>2</sub>. L'analyse détaillée des distances entre atomes de chaînes différentes et des angles O<sub>n</sub>-Tl-O<sub>m</sub> montre que la symétrie D<sub>3</sub> rencontrée dans les cryptates de cations alcalins n'est plus vérifiée. Les valeurs rassemblées dans le Tableau 3 indiquent que parmi les trois faces formées par le bicycle, celle traversée par l'axe de

symétrie cristallographique est légèrement plus ouverte que les deux autres. Les variations de distances et angles qui en résultent sont peu importantes mais significatives. Ce résultat peut s'expliquer par une localisation du doublet 6s de l'atome de thallium. Celui-ci serait dirigé le long de l'axe 2 cristallographique au travers de la face la plus écartée. La localisation du doublet 6s a également été suggérée dans le salicylato-(1,10-phénanthroline)thallium(I) (Hugues & Truter, 1972). Elle a été mise en évidence dans plusieurs complexes du plomb (II) (Lawton & Kokotailo, 1972; Metz & Weiss, 1973a, b).

Tableau 3. *Distances (en Å) et angles (en degrés) traduisant les écarts à la symétrie D<sub>3</sub>*

O(21)-O(4)	4,373 (8)	O(4)-Tl-O(13)	117,9 (2)
O(21)-O(16)	4,391 (9)	O(21)-Tl-O(7)	113,8 (2)
O(4)-O(16)	4,492 (9)		
		O(7)-Tl-O(16)	143,2 (2)
C(20)-C(3)	4,309 (17)	O(4)-Tl-O(24)	139,8 (2)
C(20)-C(17)	4,291 (16)		
C(3)-C(17)	4,369 (17)	O(4)-Tl-O(21)	97,6 (2)
		O(21)-Tl-O(16)	98,3 (2)
C(22)-C(5)	6,219 (15)	O(4)-Tl-O(16)	101,0 (2)
C(22)-C(15)	6,237 (15)		
C(5)-C(15)	6,420 (14)	O(4)-N(1)-O(16)	97,3 (2)
		O(4)-N(1)-O(21)	94,4 (2)
		O(16)-N(1)-O(21)	94,6 (2)

Tableau 4. *Distances interatomiques (en Å) et angles de valence (en degrés)*

Les écarts-type sont indiqués entre parenthèses.

Distances			
Tl-N(1)	2,946 (6)	N(1)-C(2)	1,462 (16)
Tl-O(4)	2,913 (6)	C(2)-C(3)	1,526 (18)
Tl-O(7)	2,902 (7)	C(3)-O(4)	1,415 (12)
Tl-O(21)	2,898 (6)	O(4)-C(5)	1,429 (14)
		C(5)-C(6)	1,487 (14)
N(1)-O(4)	2,989 (11)	C(6)-O(7)	1,400 (12)
N(1)-O(16)	3,000 (11)	O(7)-C(8)	1,421 (12)
N(1)-O(21)	2,966 (11)	C(8)-C(9)	1,529 (18)
		C(9)-N(10)	1,472 (16)
O(4)-O(7)	2,868 (9)	N(1)-C(19)	1,470 (16)
O(21)-O(24)	2,870 (9)	C(19)-C(20)	1,492 (16)
		C(20)-O(21)	1,445 (12)
		O(21)-C(22)	1,402 (12)
		C(22)-C(23)	1,435 (15)

Tableau 4 (suite)

Angles			
C(2)—N(1)—C(18)	111,6 (6)	Tl—N(1)—C(2)	109,1 (3)
C(2)—N(1)—C(19)	109,8 (6)	Tl—N(1)—C(18)	108,2 (3)
C(18)—N(1)—C(19)	108,5 (7)	Tl—N(1)—C(19)	109,6 (3)
N(1)—C(2)—C(3)	114,6 (6)	Tl—O(4)—C(3)	114,8 (3)
C(2)—C(3)—O(4)	109,1 (6)	Tl—O(4)—C(5)	113,4 (3)
C(3)—O(4)—C(5)	112,1 (6)	Tl—O(7)—C(6)	114,2 (3)
O(4)—C(5)—C(6)	109,6 (5)	T—O(7)—C(8)	113,2 (3)
C(5)—C(6)—O(7)	110,3 (5)	Tl—O(21)—C(20)	112,7 (3)
C(6)—O(7)—C(8)	111,1 (7)	Tl—O(21)—C(22)	113,5 (3)
O(7)—C(8)—C(9)	108,0 (6)		
C(8)—C(9)—N(10)	113,8 (6)	N(1)—Tl—N(10)	179,8 (2)
N(1)—C(19)—C(20)	113,7 (6)	N(1)—Tl—O(4)	61,2 (2)
C(19)—C(20)—O(21)	109,1 (6)	N(1)—Tl—O(16)	61,7 (2)
C(20)—O(21)—C(22)	112,7 (7)	N(1)—Tl—O(21)	61,2 (2)
O(21)—C(22)—C(23)	112,0 (6)	O(4)—Tl—O(7)	58,9 (2)
		O(21)—Tl—O(24)	59,4 (2)

Les autres grandeurs caractérisant le cation complexe sont rassemblées dans les Tableaux 4 et 5. Les valeurs trouvées sont à rapprocher de celles des cations alcalins. En considérant la déformation du (222), ces comparaisons montrent que le cryptate de thallium est très proche de celui du rubidium et les différentes valeurs n'indiquent pas de tensions importantes.

Tableau 5. Angles dièdres en degrés

Les écarts-type sont de l'ordre de 0,6°.

N(1)—C(2)—C(3)—O(4)	— 70,8
O(4)—C(5)—C(6)—O(7)	67,6
O(7)—C(8)—C(9)—N(10)	— 67,0
N(1)—C(19)—C(20)—O(21)	— 68,3
O(21)—C(22)—C(23)—O(24)	66,8
C(2)—C(3)—O(4)—C(5)	— 179,5
C(3)—O(4)—C(5)—C(6)	— 179,1
C(5)—C(6)—O(7)—C(8)	178,6
C(6)—O(7)—C(8)—C(9)	177,3
C(19)—C(20)—O(21)—C(22)	179,2
C(20)—O(21)—C(22)—C(23)	— 177,8
C(2)—N(1)—C(18)—C(17)	168,5
C(2)—N(1)—C(19)—C(20)	— 70,1
C(18)—N(1)—C(2)—C(3)	— 70,7
C(18)—N(1)—C(19)—C(20)	167,6
C(19)—N(1)—C(2)—C(3)	168,1
C(19)—N(1)—C(18)—C(17)	— 71,1

On peut également remarquer que, comme pour les alcalins, la rupture de la paire ionique est totale à l'état solide et que la première couche de solvatation est remplacée par le (222). Ceci indique, que si les interactions existent en solution, elles sont certainement faibles.

#### Entourage du thallium

Les huit hétéroatomes du (222) forment un polyèdre de coordination analogue à celui des autres cations alcalins (Moras *et al.*, 1973a, b; Moras & Weiss, 1973). Il est intermédiaire entre le prisme et l'antiprisme trigonaux, dont les faces triangulaires sont surmontées de 2 atomes d'azote. L'angle de torsion  $\alpha$  des faces triangulaires autour de l'axe N—N est égal à 15,3°, la distance  $d$  entre ces faces vaut 2,79 Å (Moras *et al.*, 1973a). En admettant l'existence d'un site de coordination supplémentaire, occupé par le doublet 6s, celui-ci serait situé sur une face rectangulaire du prisme trigonal.

Les longueurs de liaison Tl—N et Tl—O (équivalentes entre-elles) valent respectivement 2,945(6) et 2,904(4) Å. Elles traduisent une différence de comportement du thallium par rapport aux cations K<sup>+</sup> et Rb<sup>+</sup> pour lesquels l'écart entre les distances est toujours égal à 0,1 Å en accord avec la variation des rayons de van der Waals des hétéroatomes. Les distances sont proches de la somme du rayon ionique de Tl<sup>+</sup> et du rayon de van der Waals de l'oxygène (2,92 Å selon Ahrens, 1952) ce qui est en accord avec une nature essentiellement électrostatique de la liaison. La comparaison avec la distance de la liaison covalente Tl—O observée dans l'oxyde de thallium Tl<sub>2</sub>O (2,40 Å) confirme cette interprétation (Sabrowsky, 1971). Par contre, le raccourcissement de la liaison Tl<sup>+</sup>—N par rapport à ce modèle (3,02 Å) peut s'interpréter par l'apparition d'un léger caractère covalent. Ce phénomène traduit les meilleures qualités d'accepteur du thallium avec les ligands contenant des atomes d'azote (Manners, Morallee & Williams, 1970).

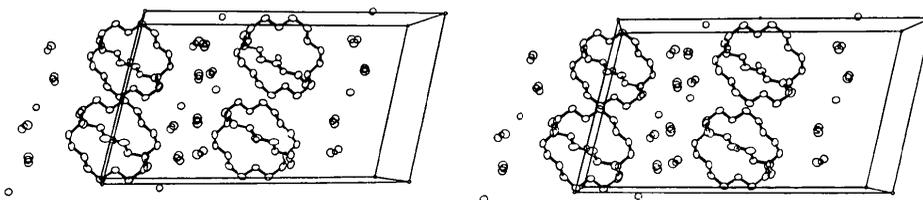


Fig. 2. Empilement cristallin (vue stéréoscopique).

### Discussion

La structure cristalline du cryptate de thallium(I) confirme l'analogie de comportement entre ce cation et les cations alcalins tels que  $K^+$  et  $Rb^+$ . Elle justifie le choix de ce cation comme sonde du potassium dans le domaine biologique. Elle met cependant en relief des différences de comportement de ce cation: le rôle du doublet  $6s$  et la nature des liaisons.

*A priori*, il existe plusieurs possibilités de localisation du doublet électronique  $6s$  (en tenant compte des symétries rencontrées dans les cryptates alcalins). La position qui permet une conservation de la symétrie  $D_3$  situe le doublet le long de l'axe  $N \cdots N$  alternativement d'un côté et de l'autre du thallium. Cette situation entraînerait un allongement des distances  $Tl-N$ . Cette hypothèse est rejetée par la détermination de la structure. Une autre possibilité de localisation entraînant le minimum de perturbations de la structure du cation complexe situe le doublet le long de l'axe de symétrie d'ordre 2. Celle-ci semble vérifiée par les résultats expérimentaux. Cette disposition présente l'avantage de faciliter les liaisons avec les atomes d'azote sans modifier les interactions  $Tl^+-O$ . Cependant, les valeurs de l'angle  $N-Tl-N$  ( $\sim 180^\circ$ ) et des distances  $Tl-N$  [2,946(6) Å] ne permettent pas de conclure à un caractère covalent prononcé des liaisons formées avec les atomes d'azote. Il faut néanmoins remarquer que cette différence de comportement de cation  $Tl^+$  peut contribuer à expliquer les singularités rencontrées dans les processus d'échange avec les cryptates de thallium (Lehn, Sauvage & Dietrich, 1970). Une possibilité qui n'est pas

totallement exclue par les résultats expérimentaux consiste à considérer le doublet  $6s$  comme non orienté. La stabilité supérieure du cryptate de thallium(I) s'interpréterait alors dans le modèle électrostatique, uniquement par une plus grande polarisabilité du cation métallique (Morf & Simon, 1971).

### Cohésion cristalline

La cohésion cristalline est assurée par des liaisons ioniques, de van der Waals et des ponts hydrogène; le Tableau 6 rassemble les contacts intermoléculaires inférieurs à 3,8 Å. La Fig. 2 représente l'empilement des ions dans la maille cristalline.

Les contacts entre les cations complexes sont des contacts de van der Waals normaux. Par contre, les distances entre les anions  $HCOO^-$  et la molécule d'eau traduisent l'existence de liaisons hydrogène qui permettent la formation de chaînes.

Les anions  $HCOO^-$  ainsi que la molécule d'eau se disposent en couches anioniques séparant les cations complexes. L'importance des lacunes formées par ces derniers, liée au faible volume de l'anion provoque probablement le désordre. Les distances observées dans les anions sont très affectées par ce phénomène ( $C-O \sim 0,7$  Å;  $O-C-O \sim 125^\circ$ ).

### Références

- AHRENS, L. H. (1952). *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2**, 155-169.
- DIETRICH, B., LEHN, J. M. & SAUVAGE, J. P. (1969). *Tetrahedron Lett.* pp. 2885-2889.
- HUGUES, D. L. & TRUTER, M. R. (1972). *J. Chem. Soc. Dalton*, pp. 2214-2219.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1962). Vol. III. pp. 213-216. Birmingham: Kynoch Press.
- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794 Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee.
- LAWTON, S. L. & KOKOTAILO, G. T. (1972). *Inorg. Chem.* **11**, 363-368.
- LEHN, J. M. & SAUVAGE, J. P. (1971). *Chem. Commun.* pp. 440-441.
- LEHN, J. M., SAUVAGE, J. P. & DIETRICH, B. (1970). *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 2916-2918.
- MANNERS, J. P., MORALLEE, K. G. & WILLIAMS, R. J. P. (1970). *J. Inorg. Nucl. Chem.* **33**, 2085-2095.
- METZ, B. & WEISS, R. (1973a). *Acta Cryst. A* **B29**, 1088-1093.
- METZ, B. & WEISS, R. (1973b). *Acta Cryst. A* paraître.
- MORAS, D., METZ, B. & WEISS, R. (1973a). *Acta Cryst. B* **B29**, 383-388.
- MORAS, D., METZ, B. & WEISS, R. (1973b). *Acta Cryst. B* **B29**, 388-395.
- MORAS, D. & WEISS, R. (1973). *Acta Cryst. B* **B29**, 396-399.
- MOORE, F. H. (1963). *Acta Cryst.* **16**, 1169-1175.
- MORF, W. E. & SIMON, W. (1971). *Helv. Chim. Acta.* **54**, 794-810.
- SABROWSKY, H. (1971). *Z. anorg. allgem. Chem.* **381**, 266-279.
- SCHWARZENBACH, D. (1972). Communication personnelle au Dr J. FISCHER.
- WILLIAMS, R. J. P. (1970). *Quart. Rev.* **24**, 331-365.

Tableau 6. *Contacts intermoléculaires inférieurs à 3,8 Å*

	Position	Distance
C(2)—O(A)	7/001	3,60
C(2)—C	7/001	3,69
C(3)—C	7/001	3,49
C(3)—O(A)	7/001	3,51
C(3)—O(B)	7/001	3,70
C(5)—O(21)	3/001	3,31
C(6)—O(21)	3/001	3,75
C(8)—H <sub>2</sub> O	8/ $\bar{1}00$	3,78
C(8)—O(B)	5/ $\bar{1}00$	3,75
C(9)—O(A)	5/ $\bar{1}10$	3,66
C(9)—C'	2/000	3,76
C(19)—H <sub>2</sub> O	6/0 $\bar{1}0$	3,71
C(20)—O'(A)	6/0 $\bar{1}0$	3,50
C(20)—O(B)	6/0 $\bar{1}0$	3,67
C(20)—H <sub>2</sub> O	6/0 $\bar{1}0$	3,68
H <sub>2</sub> O—O(B)	4/00 $\bar{1}$	2,71
H <sub>2</sub> O—O(A)	4/00 $\bar{1}$	3,27
H <sub>2</sub> O—O'(A)	1/000	2,97
H <sub>2</sub> O—O'(A)	7/000	2,98
H <sub>2</sub> O—O'(B)	1/000	3,00

Le premier atome possède les coordonnées  $x, y, z$  du Tableau 1, le deuxième se trouve dans la position équivalente indiquée par le premier chiffre du symbole position, les trois autres correspondent aux translations, en unités relatives selon les axes  $a, b$  et  $c$ . Codification des positions équivalentes: (1)  $x, y, z$ ; (2)  $-x, y, \frac{1}{2}-z$ ; (3)  $\bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$ ; (4)  $x, \bar{y}, \frac{1}{2}+z$ ; (5)  $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}+y, z$ ; (6)  $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$ ; (7)  $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}-y, \bar{z}$ ; (8)  $\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$ .